

PAT-NO: JP406196422A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06196422 A

TITLE: DEVICE AND METHOD FOR SEMICONDUCTOR CRYSTAL GROWTH

PUBN-DATE: July 15, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SASAOKA, CHIAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NEC CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04357847

APPL-DATE: December 25, 1992

INT-CL (IPC): H01L021/205, H01L021/20

ABSTRACT:

PURPOSE: To realize a practical growth rate and a controllability of a film thickness at an atomic layer level by a method wherein a semiconductor crystal growth device is provided with a growth tank provided with an evacuation means, a dichlorosilane decomposition cell for introducing SiCl_2 gas in the tank and a reducing gas introducing cell for introducing reducing gas in the tank.

CONSTITUTION: SiCl_2 gas is fed by a dichlorosilane decomposition cell 20. The flow rate of a dichlor-silane is set at 1 to 10sccm. As reducing

gas, AsH₃ gas or atomic hydrogen gas is used. These gases are introduced in a growth tank 22 through a reducing gas feeding cell 21. In the cell 21, the introducing gases are activated by heated tungsten filaments 23. The flow rates of the reducing gases are set at 10 to 20sccm. An Si substrate 24 having the face (100) is heated to a growth temperature of 600°C by heaters 25. The tank 22 is evacuated by a turbo-molecular pump 26 having an exhaust velocity of 1000l/s. A background pressure in the tank 22 is set at 10⁻⁹Torr or lower.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-196422

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205				
21/20		8122-4M		

審査請求 有 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-357847

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 笹岡 千秋

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

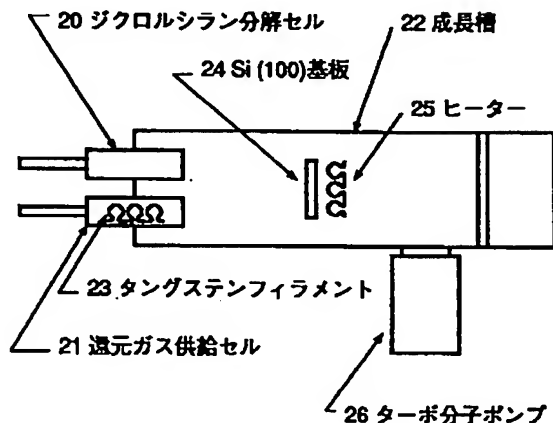
(74)代理人 弁理士 館野 千恵子

(54)【発明の名称】 半導体結晶成長装置および成長法

(57)【要約】

【目的】 Si単結晶の超高真空中エピタキシャル成長において、実用的な成長速度と原子層レベルの膜厚制御性を実現する。

【構成】 ジクロルシラン分解セルと還元ガス導入セルを備え、ジクロルシランの分解により生成されるSiCl₂をSi原料ガスとする。SiCl₂はシラン(SiH₄)、ジシラン(Si₂H₆)よりも付着係数が高く、原料供給効率が增大する。したがってSiCl₂と還元ガスを同時に供給することにより、Siの高成長速度が実現される。さらにSiCl₂と還元性ガスを交互に供給することにより、SiCl₂吸着の自己停止機構を利用した原子層レベルでの成長膜厚制御が可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空排気手段を備えた成長槽と、該成長槽に SiCl_2 を導入するジクロルシラン分解セルと、前記成長槽に還元性気体を導入する還元性気体導入セルとを備え、前記ジクロルシラン分解セルは、ジクロルシランをセル内に導入するジクロルシラン導入管と、該導入管に接続し、ジクロルシランを熱分解する熱分解管とを備えてなることを特徴とする半導体結晶成長装置。

【請求項2】 請求項1に記載した半導体結晶成長装置を用いた Si 単結晶の超高真空中エピタキシャル成長法（UHV-CVD）であって、成長槽内の基板上に SiCl_2 と還元性気体を同時に供給することを特徴とする Si 単結晶成長方法。

【請求項3】 請求項1に記載した半導体結晶成長装置を用いた Si 単結晶の超高真空中エピタキシャル成長法（UHV-CVD）であって、成長槽内の基板上に SiCl_2 と還元性気体を交互に供給することを特徴とする Si 単結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体結晶、特に Si 単結晶の成長装置および成長法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メモリーに代表される Si デバイスでは、高速化および高集積化のため、個々のデバイスの微細化が要求される。例えばバイポーラトランジスタでは、従来0.2~0.3 μm のベース層厚を持つデバイスが中心であったが、将来的にはベース層厚を0.1 μm 以下にする必要がある。このような微細デバイスにおいては急峻な不純物プロファイルの形成、プロセス中の不純物拡散の抑制が重要となる。これらの要求を実現する手段として超高真空中の気相成長法（UHV-CVD）が開発された（B.S.Meyerson, E.Ganin, D.A.Smith and T.N.Nguyen, ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティ, 第133巻, 1232ページ, 1986年）。UHV-CVDはシラン（ SiH_4 ）、ジシラン（ Si_2H_6 ）を原料ガスとし、超高真空中で成長を行うものであり、600℃程度の低温成長、および選択成長が可能であるなどの特徴を有する。この成長法によれば、デバイスのドーピング層を低温成長で作成することができるため、不純物の拡散が抑制され急峻なドーピングプロファイルが得られる。また選択成長を利用し、セルフアラインプロセスが容易に実現される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】シランおよびジシランは基板表面で解離し、 Si 原子となって成長に寄与する。しかしこれらのガスは表面での付着係数が小さく、解離効率が悪いという問題点があった。このため供給した原料ガスの一部しか成長に寄与せず、原料利用効率が極めて低い。付着係数を増すためにあらかじめ原料ガス

を分解させて基板上に供給することが考えられるが、分解により生じる Si 原子の蒸気圧が低いため基板上に供給することが困難であった。さらに選択成長が実現される成長条件が狭いなどの問題点もあった。本発明は、以上述べたような従来の事情に対処してなされたもので、 Si 単結晶のUHV-CVD成長において、実用的な成長速度と原子層レベルの膜厚制御性を実現する半導体結晶成長装置および成長法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、真空排気手段を備えた成長槽と、該成長槽に SiCl_2 を導入するジクロルシラン分解セルと、前記成長槽に還元性気体を導入する還元性気体導入セルとを備え、前記ジクロルシラン分解セルは、ジクロルシランをセル内に導入するジクロルシラン導入管と、該導入管に接続し、ジクロルシランを熱分解する熱分解管とを備えてなることを特徴とする半導体結晶成長装置である。

【0005】また、該成長装置を用いた Si 単結晶成長方法は、 Si 単結晶の超高真空中エピタキシャル成長法（UHV-CVD）であって、成長槽内の基板上に SiCl_2 と還元性気体を同時に供給することを特徴とするか、あるいは Si 単結晶の超高真空中エピタキシャル成長法（UHV-CVD）であって、成長槽内の基板上に SiCl_2 と還元性気体を交互に供給することを特徴とする。

【0006】

【作用】 SiCl_2 分子は極性が強く、解離することなく表面ダングリングボンドに吸着する。このためシランやジシランに比べ付着係数が高い。 Cl 原子は原子状水素などの還元性気体により表面から脱離する。 Cl は原子状水素により HCl として容易に脱離することが報告されており（C.C.Cheng, S.R.Lucas, H.Gutlebe, W.J.Choyke and J.T.Yates, Jr, ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ, 第114巻, 1249ページ, 1992年）、結果としてシランやジシランを原料としたUHV-CVDと比較して高成長速度が実現される。さらに、 SiCl_2 はジクロルシラン（ SiH_2Cl_2 ）のクラッキングにより効率よく生成されるため、従来のUHV-CVD成長装置との整合性にも優れている。還元性の気体がない場合、 Cl は700℃まで安定に Si 表面に吸着する。 Cl 終端された表面に対しては SiCl_2 は吸着しないため、表面での SiCl_2 吸着量は Cl 被覆率が1分子層に達した時点で飽和する。したがって、 SiCl_2 と還元性気体を交互に供給することにより、供給サイクルあたりの成長速度は SiCl_2 供給量によらず飽和する。これにより、原子層レベルで成長を制御することが可能となる。

【0007】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。図2は本発明によるジクロルシラン分解セルの構成

3

図である。ジクロルシランは導入管10により分解セルに導入され、タンタル製ヒーター11により加熱された熱分解管12の中で SiCl_2 と H_2 に分解する。熱分解管12はpBNまたは石英製であり、分解効率を上げるためフィン13が設けられている。図1は本発明による半導体結晶成長装置の構成図である。 SiCl_2 ガスはジクロルシラン分解セル20により供給される。ジクロルシランの流量は1~10sccmとした。還元性ガスとしては AsH_3 または原子状水素を用いた。これらのガスは還元ガス供給セル21より成長槽22内に導入される。還元ガス供給セル21では、加熱されたタングステンフィラメント23により導入ガスが活性化される。還元性ガスの流量は10~20sccmとした。 Si (100)基板24はヒーター25によって成長温度600℃に加熱される。成長槽22は排気速度1000l/sのターボ分子ポンプ26により排気される。成長槽22のバックグラウンド圧力は 10^{-9} Torr以下である。

【0008】図3に、 SiCl_2 と水素を同時に基板上に供給したときの成長速度のジクロルシラン分解セル温度依存性を示す。基板温度は600℃、分解セルに供給するジクロルシラン流量および水素ガス流量はそれぞれ5sccm、10sccmとした。この図より分解セル温度を800℃とすることにより、セル温度が室温のときと比較し10倍の Si 成長速度が実現されることがわかる。還元性ガスとして水素ガスの代わりに AsH_3 を用いたときも、水素ガスの場合と同様に成長速度の増大が観察された。比較のため、同じ装置を用いジクロルシランの代わりにシランを原料とした成長を行った。成長はジクロルシランを用いたときと同じ条件で行い、ジクロルシラン分解セルの温度は室温とした。このときの Si 成長速度は、分解セル温度を800℃としたときのジクロルシランによる成長速度の1/10以下であった。したがって、本発明によりシランを原料としたUHV-CVDよりも高い成長速度が得られることが明らかとなった。また Si (100)上に SiO_2 を堆積した基板を用いた場合、上記成長条件においてジクロルシラン流量によらず Si の堆積はみられなかった。したがって本発明による Si 成長では選択成長が実現されることが明らかとなった。

【0009】図4は SiCl_2 と水素を交互に基板上に供給したときの、ジクロルシラン供給時間と成長速度との関係を示す図である。基板温度は600℃、ジクロルシラン分解セル温度は800℃、分解セルに供給するジクロルシラン流量および水素ガス流量はそれぞれ5sccm、10sccmとした。この図よりジクロルシラン供給時間が4秒以上では、成長速度は1サイクルあたり0.5原子層で飽和することがわかる。この現象は次のように理解される。即ち、 SiCl_2 は Si 表面で SiCl と Cl に解離吸着することが知られており、解離した Cl は基板の Si と Si-Cl 結合を形成する。これらの Si-Cl 結合は極めて安定であり、また Cl 終端された表面には SiCl_2 は吸着しない。したがって Si 表面に SiCl_2 を供給した場合、0.5原子層分の SiCl_2 吸着により表面は全て Cl で被覆される。この後還元性ガスが供給されると、表面の Cl が脱離し、結果として SiCl_2 流量によらず0.5原子層分の Si が堆積する。この現象を利用すれば、原料供給量によらず原子層レベルで Si の膜厚を制御することが可能となり、大面積基板に対し高均一成長が実現される。

【0010】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、UHV-CVDによる Si 成長において高成長速度が実現される。また広い成長条件範囲で選択成長が可能であることが明らかとなった。また、 SiCl_2 と還元性ガスを交互に供給した場合、成長速度は SiCl_2 流量によらず供給サイクルのみに依存する現象が観察され、これにより、大面積基板に対し原子層レベルで膜厚制御が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による半導体結晶成長装置の構成図である。

【図2】本発明によるジクロルシラン分解セルの構成図である。

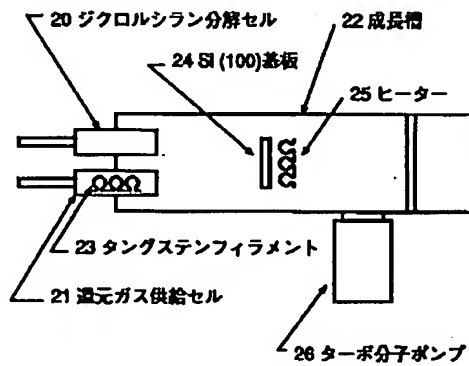
【図3】ジクロルシラン分解セル温度と成長速度との関係を示す図である。

【図4】ジクロルシランの供給時間と成長速度との関係を示す図である。

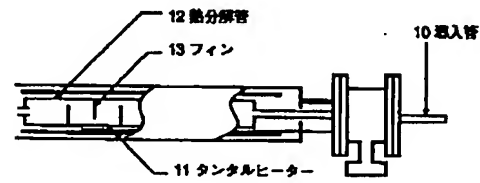
【符号の説明】

- 10 導入管
- 11 タンタルヒーター
- 12 熱分解管
- 13 フィン
- 20 ジクロルシラン分解セル
- 21 還元ガス供給セル
- 22 成長槽
- 23 タングステンフィラメント
- 24 Si (100)基板
- 25 ヒーター
- 26 ターボ分子ポンプ

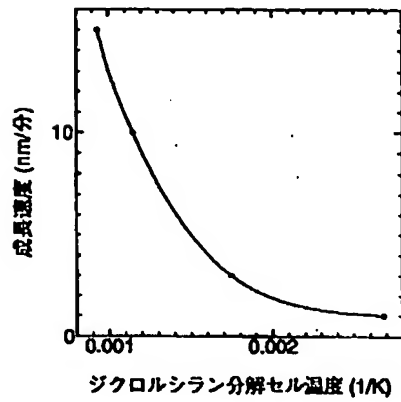
【図1】



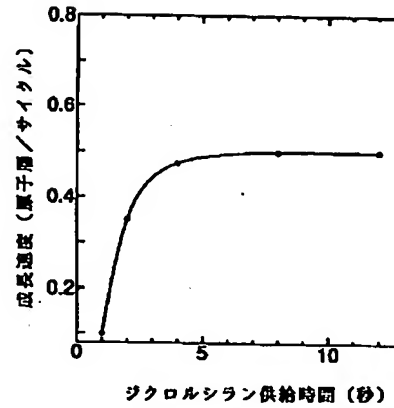
【図2】



【図3】



【図4】



Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 09:04:22 JST 05/12/2007

Dictionary: Last updated 05/11/2007 / Priority:

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The growth tub equipped with the vacuum exhaust air means, and the dichloro SHIRAN decomposition cell which introduces SiCl_2 into this growth tub, It is semiconductor crystal growth equipment which is equipped with the reducing gas introduction cell which introduces reducing gas into said growth tub, and said dichloro SHIRAN decomposition cell is equipped with the dichloro SHIRAN introduction pipe which introduces dichloro SHIRAN in a cell, and the thermal cracking pipe which connects with this introductory pipe and carries out thermal cracking of dichloro SHIRAN, and is characterized by things.

[Claim 2] The Si single crystal growth method which is the growing-in ultrahigh vacuum method (UHV-CVD) of Si single crystal using the semiconductor crystal growth equipment indicated to Claim 1, and is characterized by supplying SiCl_2 and reducing gas simultaneously on the substrate in a growth tub.

[Claim 3] The Si single crystal growth method which is the growing-in ultrahigh vacuum method (UHV-CVD) of Si single crystal using the semiconductor crystal growth equipment indicated to Claim 1, and is characterized by supplying SiCl_2 and reducing gas by turns on the substrate in a growth tub.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the growth equipment and the growing-up method of a semiconductor crystal, especially Si single crystal.

[0002]

[Description of the Prior Art] Si device represented by the memory requires the miniaturization of each device for improvement in the speed and high integration. For example, in a bipolar

transistor, although the device which has 0.2-0.3-micrometer base layer thickness conventionally was a center, base layer thickness needs to be 0.1 micrometer or less in the future. In such a detailed device, formation of a steep impurities profile and control of the impurities diffusion in a process become important. As a means to realize these demands The vapor phase epitaxy method (UHV-CVD) in an ultrahigh vacuum was developed (B. S.Meyerson, E.Ganin, D.A.Smith and T.N.Nguyen, Journal of Electrochemical Society, the 133rd volume, 1232 pages, 1986). UHV-CVD makes material gas Silang (SiH_4) and JISHIRAN (Si_2H_6), and grows under an ultrahigh vacuum, and low-temperature growth of about 600 degrees C and selection growth are possible for it -- etc. -- it has the feature. According to this growing-up method, since the doping layer of a device can be made from low-temperature growth, diffusion of impurities is controlled and a steep doping profile is obtained. Moreover, selection growth is used and a cell FUARA in process is realized easily.

[0003]

[Problem to be solved by the invention] Silang and JISHIRAN are ****(ed) on the substrate surface, serve as Si atom, and contribute to growth. However, there was a problem that these gas had a small adhesion coefficient in the surface, and **** efficiency was bad. For this reason, a part of supplied material gas contributes to growth, but materials use efficiency is very low. Since an adhesion coefficient was increased, it was possible to make material gas decompose beforehand and to supply on a substrate, but since the steam pressure of Si atom produced by decomposition was low, it was difficult to supply on a substrate. Furthermore, problems, such as being narrow, also had the growth conditions on which selection growth is realized. This invention coped with the conventional situation which was described above, was made, and aims at offering the semiconductor crystal growth equipment and the growing-up method for realizing film thickness control nature of a practical growth rate and an atomic layer level in UHV-CVD growth of Si single crystal.

[0004]

[Means for solving problem] The growth tub which this invention equipped with the vacuum exhaust air means, and the dichloro SHIRAN decomposition cell which introduces SiCl_2 into this growth tub, Have the reducing gas introduction cell which introduces reducing gas into said growth tub, and [said dichloro SHIRAN decomposition cell] It is semiconductor crystal growth equipment which is equipped with the dichloro SHIRAN introduction pipe which introduces dichloro SHIRAN in a cell, and the thermal cracking pipe which connects with this introductory pipe and carries out thermal cracking of dichloro SHIRAN, and is characterized by things.

[0005] [moreover, the Si single crystal growth method using this growth equipment] It is the growing-in ultrahigh vacuum method (UHV-CVD) of Si single crystal. It is characterized by supplying SiCl_2 and reducing gas simultaneously on the substrate in a growth tub, or it is the

growing-in ultrahigh vacuum method (UHV-CVD) of Si single crystal, and is characterized by supplying SiCl_2 and reducing gas by turns on the substrate in a growth tub.

[0006]

[Function] SiCl_2 dyad has strong polarity, and it sticks to a surface dangling bond, without **** (ing). For this reason, compared with Silang or JISHIRAN, an adhesion coefficient is high. Cl atom is desorbed from the surface with reducing gas, such as atomic hydrogen. Cl [with atomic hydrogen] As HCl ***** easily is reported (C. -- C. -- [Cheng and J]) S.R. Lucas, H.Gutlebe, and W.J.Choyke and J.T.Yates.Jr, a journal OBU American chemical society, the 114th volume, 1249 pages, 1992, Rapid growth speed is realized as compared with UHV-CVD which used Silang and JISHIRAN as materials as a result. Furthermore, since SiCl_2 are efficiently generated by cracking of dichloro SHIRAN (SiH_2Cl_2), they are excellent also in adjustment with conventional UHV-CVD growth equipment. When there is no reducing gas, Cl sticks to stability on Si surface to 700 degrees C. In order that SiCl_2 may not adsorb to the surface by which Cl termination was carried out, the amount of SiCl_2 adsorption in the surface is saturated when Cl covering rate reaches one molecular layer. Therefore, by supplying SiCl_2 and reducing gas by turns, the growth rate per supplies cycle is not based on the SiCl_2 amount of supply, but is saturated. This becomes possible to control growth by an atomic layer level.

[0007]

[Working example] The example of this invention is explained in detail hereafter. Drawing 2 is the composition figure of the dichloro SHIRAN decomposition cell by this invention. Dichloro SHIRAN is introduced into a decomposition cell with the introductory pipe 10, and is decomposed into SiCl_2 and H_2 in the thermal cracking pipe 12 heated at the heater 11 made from tantalum. The thermal cracking pipe 12 is pBN or a product made from quartz, and the fin 13 is formed in order to raise decomposition efficiency. Drawing 1 is the composition figure of the semiconductor crystal growth equipment by this invention. SiCl_2 gas is supplied by the dichloro SHIRAN decomposition cell 20. Flux of dichloro SHIRAN was taken as 1 - 10sccm. AsH_3 or atomic hydrogen was used as reducing gas. These gas is introduced in the growth tub 22 from the reduction gas supply cell 21. Introductory gas is activated by the heated tungsten filament 23 in the reduction gas supply cell 21. Flux of reducing gas was taken as 10 - 20sccm. The Si (100) board 24 is heated by the growth temperature of 600 degrees C at a heater 25. The growth tub 22 is exhausted by the turbo molecular drag pump 26 of exhaust air speed 1000 l/s. The background pressure of the growth tub 22 is 10 to 9 or less Torr.

[0008] The dichloro SHIRAN decomposition cell temperature dependence of the growth rate when supplying SiCl_2 and hydrogen on a substrate simultaneously at drawing 3 is shown. The dichloro SHIRAN flux and hydrogen gas flux which supply substrate temperature to 600 degrees C and a decomposition cell were taken as 5sccm and 10sccm, respectively. By decomposition cell temperature being 800 degrees C from this figure shows that one 10 times

the Si growth rate of this is realized as compared with the time of cell temperature being room temperature. As well as the case of hydrogen gas when it used AsH_3 instead of hydrogen gas as reducing gas, increase of the growth rate was observed. Growth which used Silang as materials instead of dichloro SHIRAN using the same equipment was performed for comparison. Growth was performed on the same conditions as the time of using dichloro SHIRAN, and temperature of the dichloro SHIRAN decomposition cell was made into room temperature. Si growth rate at this time was 1/10 or less [of the growth rate by dichloro SHIRAN when decomposition cell temperature is 800 degrees C]. Therefore, it became clear that a growth rate higher than UHV-CVD which used Silang as materials by this invention is obtained. Moreover, when the substrate which deposited SiO_2 on Si (100) was used, on the above-mentioned growth conditions, it was not based on dichloro SHIRAN flux, and deposition of Si was not seen. Therefore, in Si growth by this invention, it became clear that selection growth is realized.

[0009] Drawing 4 is the figure showing the relation of the dichloro SHIRAN supply time and the growth rate when supplying SiCl_2 and hydrogen on a substrate by turns. The dichloro SHIRAN flux and hydrogen gas flux by which substrate temperature supplies 600 degrees C and dichloro SHIRAN decomposition cell temperature to 800 degrees C and a decomposition cell were taken as 5sccm and 10sccm, respectively. As for a growth rate, this figure shows that dichloro SHIRAN supply time is saturated with 0.5 atom layer per 1 cycle in 4 seconds or more. This phenomenon is understood as follows. That is, carrying out dissociative adsorption of SiCl_2 to SiCl and Cl on Si surface is known, and Cl which ****(ed) forms Si of a substrate, and Si-Cl combination. These Si-Cl combination is very stable, and SiCl_2 do not stick to the surface by which Cl termination was carried out. Therefore, all the surfaces are covered with Cl by the SiCl_2 adsorption for 0.5 atom layer when SiCl_2 are supplied to Si surface. If reducing gas is supplied after this, surface Cl will ****, and it will not be based on SiCl_2 flux as a result, but Si for 0.5 atom layer will accumulate. If this phenomenon is used, it will become possible not to be based on the amount of material provisioning, but to control the film thickness of Si by an atomic layer level, and high uniform growth will be realized to a large area board.

[0010]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, rapid growth speed is realized in Si growth by UHV-CVD. Moreover, it became clear in the large growth condition range for selection growth to be possible. Moreover, when SiCl_2 and reducing gas are supplied by turns, the phenomenon which does not depend on SiCl_2 flux but for which it depends only on a supplies cycle is observed, and film thickness control is [as opposed to / by this / a large area board] possible for a growth rate on an atomic layer level.

[Translation done.]